

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-209895

(43)公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 2 5 D 13/00	3 0 7	C 2 5 D 13/00	3 0 7 F
			N
A 6 1 L 2/16		A 6 1 L 2/16	Z
C 2 2 C 21/00		C 2 2 C 21/00	

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平10-27748	(71)出願人	000002277 住友軽金属工業株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22)出願日	平成10年(1998) 1月26日	(71)出願人	000004732 株式会社日本アルミ 大阪府大阪市淀川区三国本町3丁目9番39号
		(72)発明者	宇佐見 勉 東京都港区新橋5丁目11番3号 住友軽金属工業株式会社内
		(72)発明者	山田 豊 東京都港区新橋5丁目11番3号 住友軽金属工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 福田 保夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 抗菌性に優れた金属製品およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 あらゆる金属製品に適用可能で、少量の抗菌性物質により長期間にわたって抗菌性を持続でき、従来と同等以上の抗菌効果を発揮し得る抗菌性に優れた金属製品を提供する。

【解決手段】 表面に電着塗膜を形成した金属製品であって、電着塗膜中に無機系抗菌性成分が拡散、吸着している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に電着塗膜を形成した金属製品であって、電着塗膜中に無機系抗菌性成分が拡散、吸着していることを特徴とする抗菌性に優れた金属製品。

【請求項2】 金属製品がアルミニウム製品であり、アルミニウム製品の表面に陽極酸化皮膜を介して電着塗膜が形成されていることを特徴とする請求項1記載の抗菌性に優れた金属製品。

【請求項3】 金属製品の表面に電着塗膜を形成し、該電着塗膜に無機系抗菌性成分の微粒子分散液を接触させた後、電着塗膜を加熱硬化させることにより、無機系抗菌性成分の微粒子を電着塗膜の内部に拡散させ吸着させることを特徴とする抗菌性に優れた金属製品の製造方法。

【請求項4】 金属製品がアルミニウム製品であり、アルミニウム製品の表面に陽極酸化皮膜を介して電着塗膜を形成することを特徴とする請求項3記載の抗菌性に優れた金属製品の製造方法。

【請求項5】 電着塗膜に銀を含有する無機系抗菌性成分の微粒子分散液を接触させ、電着塗膜の表面に銀固型分換算で0.00001~0.1g/m²の微粒子分散液を付着させることを特徴とする請求項3または4のいずれかに記載の抗菌性に優れた金属製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、抗菌性に優れた金属製品（素材としての金属材料を含む、以下同じ）およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、衛生、清潔指向が高まり、また例えば、腸管出血性大腸菌O-157、MRSA、新型インフルエンザウイルスなど新しい細菌類の出現により、多くの死者を出したこともあって、人が手で触る種々の製品に抗菌性を付与することが強く求められるようになってきた。

【0003】このうち金属製品に抗菌性を与える方法としては、従来、金属製品の表面に各種抗菌剤を含む塗料を塗布する方法が行われており、抗菌剤としては、有機系抗菌剤および銀や銅などの抗菌性金属を含有する無機抗菌剤が適用されている。一般には、有機系抗菌剤は耐久性に劣り、安全性にも問題が多いので、無機性抗菌剤が好適に使用されている。

【0004】しかしながら、上記の方法においては、塗膜全体に抗菌剤が分散するため、抗菌剤の使用量が多くなりコスト高となるという難点がある。金属製品に陽極酸化皮膜を形成し、陽極酸化皮膜中に抗菌剤を拡散させる方法も提案されているが、この方法は、陽極酸化皮膜を形成し得るアルミニウムなどの金属製品に限定されるという問題点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、金属製品に抗菌性を付与する場合における従来の上記問題点を解消するためになされたものであり、その目的は、あらゆる金属製品に適用可能であり、抗菌剤の使用量を削減して従来と同等以上の抗菌効果を発揮し得る抗菌性に優れた金属製品およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明による抗菌性に優れた金属製品は、表面に電着塗膜を形成した金属製品であって、電着塗膜中に無機系抗菌性成分が拡散、吸着していることを構成上の第1の特徴とする。また、金属製品がアルミニウム製品であり、アルミニウム製品の表面に陽極酸化皮膜を介して電着塗膜が形成されていることを構成上の第2の特徴とする。

【0007】本発明による抗菌性に優れた金属製品の製造方法は、金属製品の表面に電着塗膜を形成し、該電着塗膜に無機系抗菌性成分の微粒子分散液を接触させた後、電着塗膜を加熱硬化させることにより、無機系抗菌性成分の微粒子を電着塗膜の内部に拡散させ吸着させることを第1の特徴とし、金属製品がアルミニウム製品であり、アルミニウム製品の表面に陽極酸化皮膜を介して電着塗膜を形成すること、および電着塗膜に銀を含有する無機系抗菌性成分の微粒子分散液を接触させ、電着塗膜の表面に銀固型分換算で0.00001~0.1g/m²の微粒子分散液を付着させることを第2および第3の特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明における金属製品の構成材料としては、アルミニウム（合金を含む）、鉄、銅、めっき処理鋼、銅（合金を含む）など、電着塗装し得るすべての金属材料を適用することができる。電着塗膜を形成するための電着塗料としては、アニオン系、カチオン系のいずれでもよく、塗料種としては、マレイン化油、ポリブタジエン樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリルメラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂などから用途に応じて適宜選択使用される。

【0009】抗菌剤としては、耐久性、安全性の観点から無機系抗菌剤を適用するのが好ましく、無機系抗菌性成分としては、塗膜への拡散のし易さ、安全性、持続性の点で、銀、銅、スズ、銀-銅合金、リン酸銀、塩化銀、硫化銀、酸化銀、硫酸銀、硝酸銀、乳酸銀、酢酸銀などの有機酸銀、銀担持無機化合物、リン酸第一銅（Cu₃PO₄）、リン酸第二銅（Cu₂(PO₄)₂）、塩化第一銅（CuCl）、塩化第二銅（CuCl₂）、硫化第一銅（Cu₂S）、硫化第二銅（CuS）、酸化第一銅（Cu₂O）、酸化第二銅（CuO）、硫酸第一銅（Cu₂SO₄）、硫酸第二銅（CuSO₄）、乳酸銅、酢酸銅などの有機酸銅、銅担持無機化合物、塩化第一スズ（SnCl₂）、酸化第一スズ（SnO）、酸化

第二スズ (SnO_2)、硫酸第一スズ (SnSO_4)、酢酸スズなどの有機酸スズ、スズ担持無機化合物のうちから選択使用するのが好ましい。

【0010】本発明による抗菌性に優れた金属製品の製造は、金属製品の表面を公知の方法で塗装前処理した後、常法に従って電着塗装を行って電着塗膜を形成し、該電着塗膜に無機系抗菌性成分の微粒子分散液を接触させ、無機系抗菌性成分の微粒子を焼付け硬化前の塗膜の表面や空隙に付着させた後、加熱処理を行って電着塗膜を加熱硬化させることにより行う。

【0011】加熱硬化の工程中に、塗膜に付着した無機系抗菌性成分の微粒子は、塗膜表面から内部へ拡散して抗菌剤の拡散層を形成し、抗菌性が必要な金属製品の塗膜の極表層部のみに抗菌成分を分布させる。その結果、少量の抗菌成分により抗菌性が長期間持続できる金属製品が得られる。なお、本発明において、抗菌性には、防黴性、防藻性も包含するものとする。

【0012】電着塗膜に無機系抗菌性成分の微粒子分散液を接触させる方法としては、スプレー、浸漬、ハケ塗りなどの方法が適用できる。微粒子分散液には界面活性剤を添加して、焼付け前の電着塗装面への濡れを良くするのが好ましい。微粒子分散液中の抗菌成分の濃度は、0.0001~1%の範囲が好ましく、0.0001%未満では十分な抗菌効果が得難く、1%を越えると、抗菌成分が電着塗膜の内部に拡散しきれずに表面に残留し、汚れの原因となり易い。

【0013】無機系抗菌性成分の塗布量については、とくに制限はないが、抗菌性成分として銀を含有する無機系抗菌性成分を用いる場合には、塗布量を、銀固形分換算で0.00001~0.1g/m²の範囲とするのが望ましく、下限未満では抗菌効果が十分でなく、上限を越えてもそれ以上の抗菌効果が期待できない。

【0014】本発明で使用する無機系抗菌性成分の微粒子の平均粒子径は1μm以下、とくに0.1μm以下のコロイドとするのが好ましく、このコロイド状の無機系抗菌性成分の微粒子を使用することにより、電着塗膜内部への拡散が一層容易となる。

【0015】電着塗膜の焼付け硬化温度については、とくに制限はなく、常法に従って使用する塗料に応じた条件で行えばよいが、より効率的に電着塗膜中に抗菌性成分を拡散させるためには、100~300℃の範囲の温度で加熱硬化させるのが好ましい。100℃未満の温度では塗膜中への拡散効果が遅くなり、300℃を越える温度に加熱すると、塗料の劣化が生じ易くなる。加熱時間は使用する塗料によって異なることがあるが、通常1時間以内である。

【0016】金属製品がアルミニウム製品の場合には、アルミニウム製品の表面にまず常法に従って硫酸、リン酸などの無機酸、シュウ酸、スルホサリチル酸などの有機酸中で直流電解、交流電解あるいは交直重畳電解を行

って陽極酸化皮膜を形成し、陽極酸化皮膜を介して電着塗膜を形成した後、電着塗膜中に無機系抗菌性成分を拡散させてもよい。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。銀および銀含有物の微粒子分散液(A)~(C)を以下の方法で作製する。

(A) 0.2mass%硝酸銀水溶液を蒸発皿にとり、液面にバーナーの炎を当て銀の微粒子を得た。得られた銀の微粒子を水に分散し、0.1mass%の銀を含む微粒子分散液とした。微粒子の平均粒子径は0.01μmであった。

【0018】(B) 乳酸銀10gに水1リットルを加え、ボールミルで48時間粉碎して、1mass%の乳酸銀を含む微粒子分散液とした。微粒子の平均粒子径は0.1μmであった。

(C) 0.5mass%のコロイダルシリカ分散液100cm³に、硝酸銀0.05g、ホルムアルデヒド0.01gを加え、紫外線を24時間照射して、シリカ表面に銀が析出した分散液を得た。微粒子の平均粒子径は0.05μmであった。

【0019】実施例1

アルミニウム合金6063の押出形材を溶剤で脱脂処理した後、これを陽極として、15%硫酸水溶液中で、液温度25℃、電流密度1.5A/dm²の条件で25分間電解処理を行い、厚さ11μmの陽極酸化皮膜を生成した。

【0020】水洗および湯洗の後、艶消しアニオン型電着塗料(東亜合成(株)製ED-4800、固形分8.0%)中において、前記陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム合金形材を陽極とし、200Vの直流電圧を3分間印加して、陽極酸化皮膜上に15μm厚さの電着塗膜を形成した。

【0021】水洗、水切りした後、電着塗膜の表面に前記(A)の微粒子分散液を霧吹きで吹き付けた後、180℃の温度で30分間加熱処理し、塗膜を焼付け硬化させた。塗布量は、銀換算(銀固型分換算、以下同じ)で0.005g/m²であった。

【0022】実施例2

実施例1において、電着塗膜の表面に対して(B)の微粒子分散液を吹き付け、その塗布量を銀換算で0.03g/m²とした以外は、実施例1とまったく同一の方法により、抗菌性成分を拡散させた試験材を作製した。

【0023】実施例3

実施例1において、電着塗膜の表面に対して(C)の微粒子分散液を吹き付け、その塗布量を銀換算で0.001g/m²とした以外は、実施例1とまったく同一の方法により、抗菌性成分を拡散させた試験材を作製した。

【0024】比較例1

実施例1とまったく同一の方法で電着塗膜を形成し、電

着塗膜の表面に微粒子分散液を吹き付けることなく、180℃の温度で30分間加熱処理し、塗膜を焼付け硬化させた試験材を作製した。

【0025】実施例4

リン酸亜鉛処理した溶融亜鉛めっき銅板を陰極として、カチオン型電着塗料（日本ペイント（株）製パワートップU-30、固型分15%）中で、220Vの直流電圧を3分間印加し、20μm厚さの電着塗膜を形成した。水洗、水切りの後、前記（A）の微粒子分散液に浸漬し、ついで200℃の温度で30分間加熱処理し、塗膜を焼付け硬化させた。電着塗膜に対する微粒子分散液の塗布量は銀換算で0.004g/m²であった。

【0026】実施例5

実施例4において、電着塗膜を形成した銅板を（B）の微粒子分散液に浸漬し、電着塗膜の表面に対する微粒子分散液の塗布量を銀換算で0.025g/m²とした以外は、実施例4とまったく同一の方法により、抗菌性成分を拡散させた試験材を作製した。

【0027】実施例6

実施例4において、電着塗膜を形成した銅板を（C）の微粒子分散液に浸漬し、電着塗膜の表面に対する微粒子分散液の塗布量を銀換算で0.0007g/m²とした以外は、実施例4とまったく同一の方法により、抗菌性成分を拡散させた試験材を作製した。

【0028】比較例2

実施例4とまったく同一の方法で電着塗膜を形成し、電着塗膜を形成した銅板を微粒子分散液に浸漬することなく、200℃の温度で30分間加熱処理し、塗膜を焼付け硬化させた試験材を作製した。

【0029】比較例3

アルミニウム合金6063の押出形材を溶剤で脱脂処理した後、これを陽極として、15%硫酸水溶液中で、液温度25℃、電流密度1.5A/dm²の条件で25分間電解処理を行い、厚さ11μmの陽極酸化皮膜を生成した。

【0030】水洗および湯洗の後、艶消しアニオン型電着塗料（東亜合成（株）製ED-4800、固形分8.0%）中において、前記陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム合金形材を陽極とし、200Vの直流電圧を3分間印加して、陽極酸化皮膜上に15μm厚さの電着塗膜

を形成した。

【0031】水洗、水切りの後、電着塗膜の表面に、前記（A）の微粒子分散液を脱イオン水で600倍に希釈して霧吹きで吹き付けた後、180℃の温度で30分間加熱処理し、塗膜を焼付け硬化させた。塗布量は、銀換算で0.000007g/m²であった。

【0032】比較例4

比較例3において、（B）の微粒子分散液を脱イオン水で8000倍に希釈して電着塗膜の表面に霧吹きで吹き付け、微粒子分散液の塗布量を銀換算で0.000006g/m²とした以外は、比較例3とまったく同一の方法により、抗菌性成分を拡散させた試験材を作製した。

【0033】比較例5

比較例3において、（C）の微粒子分散液を脱イオン水で100倍に希釈して電着塗膜の表面に霧吹きで吹き付け、微粒子分散液の塗布量を銀換算で0.0000007g/m²とした以外は、比較例3とまったく同一の方法により、抗菌性成分を拡散させた試験材を作製した。

【0034】実施例1～6および比較例1～5で作製した試験材について、その抗菌性を銀等無機抗菌剤研究会制定のフィルム密着法に準拠して評価した。フィルム密着法：25m²の平板状の試験材に、菌濃度約10⁸cfu/mlに調整した1/500普通ブイオンを含む大腸菌および黄色ブドウ球菌の菌液0.5mlを接種し、その上に同じ形状のポリエチレン製フィルムを載せ、これを35℃の温度で24時間培養した後、生存菌数を寒天平板法で測定する。

【0035】各試験材の抗菌性の評価結果を表1に示す。表1にみられるように、本発明に従う実施例により作製された試験材はいずれも、生存菌数が100未満（検出限界以下）で、優れた抗菌効果をそなえている。これに対して、抗菌処理を行わなかった試験材（比較例1、比較例2）では、多数の菌の生存が認められた。

【0036】また、抗菌剤として銀を含有する無機系抗菌剤を使用した試験材において、銀および銀含有物の微粒子分散液の塗布量が銀換算で0.00001g/m²未満の場合（試験材3、4および5）には抗菌効果が十分でなく、生存菌数が多くなっている。

【0037】

【表1】

		大腸菌生存菌数 (cfu/ml)	黄色ブドウ球菌生存菌数 (cfu/ml)
発 明	実施例 1	<100	<100
	実施例 2	<100	<100
	実施例 3	<100	<100
	実施例 4	<100	<100
	実施例 5	<100	<100
	実施例 6	<100	<100
比 較	比較例 1	3.92×10^7	2.61×10^6
	比較例 2	4.92×10^7	5.31×10^6
	比較例 3	8.73×10^6	6.24×10^6
	比較例 4	4.33×10^4	4.91×10^6
	比較例 5	2.61×10^4	8.26×10^6

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、あらゆる金属製品に適
用可能で、少量の抗菌性物質により長期間にわたって抗

菌性を持続でき、従来と同等以上の抗菌効果を発揮し得
る抗菌性に優れた金属製品が得られる。